

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 j

C 07 c

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 g - 11/16

12 o - 19/01

⑩

⑪

⑫1

⑫2

④4

# Auslegeschrift 1 284 403

Aktenzeichen: P 12 84 403.0-41 (G 44163)

Anmeldetag: 22. März 1961

Auslegetag: 5. Dezember 1968

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Palladium-Schwermetall-Tonerde-Katalysatoren zur Entfernung von Acetylenen und Diolefinen aus vorwiegend Monoolefine enthaltenden Gasgemischen durch selektive Hydrierung

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Girdler-Stüdchemie-Katalysator GmbH, 8000 München

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Arnold, Melvin R., Louisville, Ky. (V. St. A.)

⑤6

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 1 052 979

DT-PS 1 171 901

DT 1 284 403

Wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit lassen sich Acetylene und Diolefine an sich leichter hydrieren als Olefine, die nur eine einzige Doppelbindung aufweisen. Die selektive Hydrierung von in Olefingasmischen enthaltenen Acetylenen und Diolefinen wird im allgemeinen in Gegenwart eines aktiven Katalysators durchgeführt. Bei diesem Verfahren muß jedoch die Menge des zuzusetzenden Wasserstoffes genau innerhalb streng festgelegter Grenzen gehalten und entsprechend geregelt werden. Bei einer solchen selektiven Hydrierung stößt man im allgemeinen, wenn nur geringe Mengen von Acetylenen und Diolefinen als Verunreinigungen im Gas vorhanden sind, auf große Schwierigkeiten. Dies trifft besonders zu, wenn man die Acetylene und Diolefine fast vollkommen hydrieren will, ohne dabei den Olefingehalt der Gase merklich herabzusetzen. Bei der Herstellung von Gasen, die als Zwischenprodukt für organische Synthesen benutzt werden sollen, ist dieses von größter Bedeutung. Es ist z. B. bekannt, daß stark äthylenhaltige Gasgemische für die Herstellung von Polyäthylen nicht mehr als ungefähr 0,025% Acetylene und Diolefine, wie Acetylen, Methylacetylen, Propadien oder andere Diolefine mit niedrigem Molekulargewicht als Verunreinigungen, enthalten dürfen. Bei den neueren Polymerisationsverfahren dürfen die gereinigten olefinhaltigen Gase nicht mehr als 0,010% Acetylene und Diolefine enthalten.

Es ist bereits aus der deutschen Patentschrift 1 171 901 bekannt, daß man bedeutend wirksamere Katalysatoren zur selektiven Hydrierung von Acetylenen und Diolefinen erhalten kann, wenn man Palladium auf einen Tonerdeträger aufbringt. Mit Hilfe dieser Katalysatoren können Acetylene und Diolefine in überwiegend Monoolefine enthaltenden Gasgemischen vollständig hydriert werden. Diese Hydrierung verläuft mit einer durchaus brauchbaren Geschwindigkeit, so daß diese Katalysatoren beim technischen Hydrierverfahren Verwendung finden. Dabei ist hervorzuheben, daß diese Katalysatoren bei langdauerndem Gebrauch unter den allgemeinen Verfahrensbedingungen aktiv bleiben. Obwohl diese Katalysatoren für die Reinigung von Olefingasströmen außerordentlich geeignet sind und sich auch unter den meisten Bedingungen ausgezeichnet bewähren, hat man jedoch gefunden, daß die Aktivität dieser Katalysatoren unter den gegebenen Bedingungen über den gewünschten Grad hinausgeht. Bei allen bekannten technischen Verfahren zur selektiven Hydrierung muß ein die stöchiometrische Menge überschreitender Überschuß an Wasserstoff verwendet werden, damit die Acetylene und Diolefine zu Olefinen reduziert werden. Wenn sehr aktive Katalysatoren verwendet werden, wird der Wasserstoffüberschuß durch eine Reduktion der Olefine zu gesättigten Kohlenwasserstoffen aufgebraucht, so daß unerwünschterweise der Olefingehalt des Gasstromes verringert wird. Wenn man geringe Wasserstoffmengen benutzen kann, so treten geringere Temperatursteigerungen auf, und man kann deshalb das Verfahren besser steuern. Weiterhin würden bei einer Verringerung der erforderlichen Wasserstoffmengen die gewünschten Olefine in bedeutend größeren Mengen anfallen. Um eine selektive Hydrierung der Acetylene und Diolefine zu erreichen, ohne aber die Monoolefine weiter zu hydrieren, muß man deshalb einen Katalysator verwenden, der die Vorteile des in der deutschen Patentschrift 1 171 901 beschriebenen Katalysators besitzt, der aber außerdem

eine geringere Aktivität bei der Hydrierung von Monoolefinen aufweist. Die Hydrierung soll bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und einem geringen Wasserstoffüberschuß ablaufen, und das fertige Produkt soll nicht mehr als einige Teile Acetylene und Diolefine je Million enthalten, wobei jedoch der Monoolefingehalt des Gemisches nicht beeinträchtigt werden darf.

Aus der deutschen Auslegeschrift 1 052 979 sind weiterhin Katalysatoren zur Entfernung von Acetylen aus einem vorwiegend Äthylen enthaltenden Gasgemisch durch selektive Hydrierung bekannt. Die aktiven Bestandteile dieses Katalysators bestehen zu 60 bis 99 Gewichtsteilen aus Palladium und zu 40 bis 15 1 Gewichtsteilen aus einem der Elemente Kupfer, Silber oder Gold. Mit Hilfe dieses Katalysators wird nicht nur das Acetylen, sondern auch ein geringerer Anteil Äthylen zu Äthan hydriert, d. h., seine Selektivität ist also zu gering.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Palladium-Schwermetall-Tonerde-Katalysatoren zur Entfernung von Acetylenen und Diolefinen aus vorwiegend Monoolefine enthaltenden Gasgemischen durch selektive Hydrierung, wobei der gebrannte Träger mit Palladium- und gegebenenfalls Schwermetallsalzen imprägniert und calciniert wird und wobei das Porenvolumen des Trägers nicht mehr als 0,4 g/cm<sup>3</sup> beträgt, der Durchmesser der Poren nicht größer als 800 Å ist und das Metall hauptsächlich auf der Oberflächenschicht des Trägers abgelagert ist.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Träger mit solchen Mengen an Palladium- und Chromsalzen imprägniert, daß der (für die Metalle berechnete) Gehalt an Palladium 0,026 bis 0,09 Gewichtsprozent und an Chrom 0,01 bis 0,09 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Katalysators, beträgt und das Atomverhältnis zwischen Palladium und Chrom kleiner als 1:1 ist.

Vorzugsweise wird der Träger mit einer Palladiumchlorid- und einer Chromsäureanhydridlösung imprägniert.

Der erfindungsgemäß hergestellte Katalysator besitzt einerseits eine geringe Aktivität bei der Hydrierung von Monoolefinen, weist jedoch eine hohe Wirkung bei der Hydrierung von Acetylenen und Diolefinen auf. Wird der auf Tonerde aufgetragene Palladium-Chrom-Katalysator für die selektive Hydrierung von vorwiegend Monoolefine enthaltenden Gasgemischen verwendet, die Acetylene und Diolefine in verhältnismäßig kleinen Mengen und einen Überschuß an Wasserstoff enthalten (wobei die vorhandene Wasserstoffmenge die theoretisch bedingte Wasserstoffmenge, die man zum Reduzieren der Acetylene und Diolefine zu Olefinen benötigt, überschreitet), dann beobachtet man, daß dieser Wasserstoffüberschuß bei der Hydrierung nicht vollkommen aufgebraucht wird, was die Leistung des selektiven Hydrierverfahrens erheblich steigert.

Der Katalysator gemäß der Erfindung kann auf verschiedene Weise hergestellt werden; z. B. kann man den Tonerdeträger mit einer Lösung, die Palladium- und Chromverbindungen enthält, bespritzen, oder der Tonerdeträger kann in diese Lösung getaucht werden. Jedes Verfahren, das es ermöglicht, den Tonerdeträger mit einer Lösung der aktiven, katalytischen Substanzen zu behaften, ist zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren geeignet. Die Palladium-

und auch die Chromverbindung können in Form einer einzigen oder zweier getrennter Lösungen in beliebiger Reihenfolge auf den Träger aufgebracht werden. Beim Durchdringen des Tonerdeträgers ist zu beachten, daß die fertigen Katalysatoren erfindungsgemäß 0,026 bis 0,09 Gewichtsprozent Palladium und 0,01 bis 0,09 Gewichtsprozent Chrom enthalten sollen, wobei das Atomverhältnis von Palladium zu Chrom geringer als 1:1 sein soll. Die Kombination der katalytisch wirksamen Metalle, Chrom und Palladium auf dem Tonerdeträger führt zu einer Verringerung der Aktivität des im allgemeinen bei der Hydrierung hochgradig wirksamen Palladiums und gleichzeitig zu einer ausgeglichenen Arbeitsweise des Katalysators, wodurch eine Vergiftung und eine daraus folgende Aktivitätsminderung verhindert werden.

Der Katalysator erreicht bei Temperaturen von 38 bis 205°C und bei Drücken von 50 bis 500 atü seine größte Wirksamkeit. Die bevorzugte Raumgeschwindigkeit liegt zwischen 200 und 2000 Volumteilen Gas je Volumteil Katalysator und Stunde, wobei der zu behandelnde Gasstrom beim Einströmen in das mit dem Katalysator beschickte Reaktionsgefäß eine Temperatur von ungefähr 16°C und einen Druck von 1 atü haben sollte. Die zu verwendende Menge Wasserstoff beträgt mindestens das 1,2fache, vorzugsweise das 4fache, der zur Hydrierung der Acetylene und Diolefine benötigten, berechneten Menge. Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

### Beispiel 1

22 l einer 0,05molaren Palladiumchloridlösung und 22 l einer 0,1molaren Chromsäureanhydridlösung ( $\text{CrO}_3$ ) wurden gut miteinander vermischt und auf 400 kg Tonerdeträger-tabletten aufgespritzt. Vor dem Aufspritzen wurden die Tonerdetabletten 8 Stunden bei einer Temperatur von 550°C gebrannt. Das Aufspritzen wurde in einer Drehtrommel durchgeführt, so daß die Tonerdetabletten auf ihrer gesamten Oberfläche vollkommen mit der Lösung überzogen waren. Anschließend wurden die überzogenen Tonerdetabletten wiederum 8 Stunden bei einer Temperatur von 550°C gebrannt. Die Tabletten enthielten 0,033 Gewichtsprozent Palladium und 0,036 Gewichtsprozent Chrom.

### Vergleichsversuch 1

Die nach Beispiel 1 hergestellten Katalysatorkörper wurden dann mit Katalysatorkörpern, die nach dem in der deutschen Patentschrift 1 171 901 beschriebenen Verfahren hergestellt worden waren, verglichen. Die Vergleichstabletten enthielten 0,046 Gewichtsprozent Palladium und kein Chrom und wurden dargestellt, indem man Tonerdetabletten mit 44 l einer 0,05molaren Palladiumchloridlösung nach den hier beschriebenen Tauch- oder Aufspritzverfahren behandelte. Die zwei Katalysatoren wurden dann in denselben Reaktionsgefäßen und unter gleichen Bedingungen geprüft. Das Reaktionsgefäß wurde mit 25 cm<sup>3</sup> Katalysator beschickt und auf eine Temperatur von 52 bis 121°C erhitzt und dann bei einem Druck von 350 atü in Betrieb genommen. Die Raumgeschwindigkeit betrug 1000 Volumteile Gas je Volumteil Katalysator und Stunde. Der für den Versuch benutzte

Gasstrom hatte die folgende Ausgangszusammensetzung:

Propadien	1%
Methylacetylen	1%
Propylen	80%
Propan	1,5%
Wasserstoff	2,5 bis 7,0%
Methan	9,5 bis 14,0%

Das Molverhältnis zwischen Wasserstoff und den höher ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Propadien und Methylacetylen) betrug etwa 2:1. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle I

Temperatur °C	$\text{H}_2 : \text{C}_3\text{H}_4$ (Molverhältnis)	$\text{C}_3\text{H}_4$ -Verlust	$\text{H}_2$ -Verlust
(A) — 0,046% Pd auf $\text{Al}_2\text{O}_3$			
66	3,5	0,003%	0%
52	3,5	0,008%	0,2%
93	3,5	0,010%	0%
121	3,5	0,025%	0%
(B) — 0,033% Pd und 0,036% Cr auf $\text{Al}_2\text{O}_3$			
66	3,5	0,005%	0,8%
93	3,5	0,004%	0,015%
121	3,5	0,001%	0,0065%

Aus der Tabelle I ist ersichtlich, daß der Palladium-Chrom-Katalysator (B) innerhalb der Temperaturgrenzen von 66 bis 121°C eine bedeutend höhere Selektivität als der Palladiumkatalysator (A) aufweist. Dies ist bei (B) aus dem geringen Verlust an Propadien ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) zu sehen und wird auch durch den nur sehr mäßigen Verlust an Wasserstoff bestätigt.

Es ist ferner aus der Tabelle I, (A) und (B) ersichtlich, daß der Palladiumkatalysator ohne Chromzusatz eine zu große Aktivität hat, denn bei einer Temperatur von 66°C wird der vorhandene Wasserstoff vollkommen aufgebraucht. Selbst in den Fällen, in denen das Verhältnis  $\text{H}_2 : \text{C}_3\text{H}_4$  3,5 ist, wird der gesamte Wasserstoff aufgebraucht, ohne daß dabei das vorhandene Methylacetylen und Propadien vollkommen oder in zufriedenstellendem Maße entfernt werden.

### Vergleichsversuch 2

Bei einem weiteren Versuch mit den im Beispiel 1 beschriebenen Katalysatoren wurden nun vergleichende Versuche bei Temperaturen von 66 bis 121°C durchgeführt, und es wurde der gleiche Gasstrom, jedoch mit einem kleineren Molverhältnis von Wasserstoff zu Propadien verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Temperatur °C	$\text{H}_2 : \text{C}_3\text{H}_4$ (Molverhältnis)	$\text{C}_3\text{H}_4$ -Verlust	$\text{H}_2$ -Verlust
(A) — 0,046% Pd auf $\text{Al}_2\text{O}_3$			
66	2	0,0174%	0%
93	2	0,0514%	0%
(B) — 0,033% Pd und 0,036% Cr auf $\text{Al}_2\text{O}_3$			
66	2	0,0018%	0,0844%
93	2	0,0011%	0,0061%
121	2	0,0081%	0%

Wie aus der Tabelle II, (A) hervorgeht, wurde von dem Palladiumkatalysator der gesamte vorhandene Wasserstoff aufgebraucht, was darauf schließen ließ, daß alle vorhandenen Olefine vollkommen hydriert wurden. Jedoch wurde, wie aus Tabelle II, (B) hervorgeht, von dem Palladium-Chrom-Katalysator nur ein Teil der vorhandenen Olefine hydriert, was auf eine selektive Hydrierung schließen läßt. Dies ist an dem verhältnismäßig großen Wasserstoffverlust klar ersichtlich.

Prüfung des Katalysators bei verschiedenen Temperaturen und Wasserstoffkonzentrationen

Der nach Beispiel 1 hergestellte Katalysator wurde unter verschiedenen Verfahrensbedingungen auf Tauglichkeit für die selektive Hydrierung geprüft. Es wurden Gasströme mit einem hohen Prozentsatz an Wasserstoff im Verhältnis zu Propadien verwendet. Die Experimente wurden bei Temperaturen von 66 bis 149°C durchgeführt.

Tabelle III

0,033 % Pd und 0,036 % Cr auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Temperatur °C	$\text{H}_2 : \text{C}_3\text{H}_4$ (Molverhältnis)	$\text{C}_3\text{H}_4$ -Verlust	$\text{H}_2$ -Verlust
121	3,8	0,001 %	0,005 %
93	3,8	0,0022 %	0,096 %
66	3,8	0,006 %	0,6 %
149	4	0,0007 %	0,0051 %

## Beispiel 2

Die Arbeitsweise nach Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Abweichung, daß statt 22 l einer 0,05molaren Palladiumchloridlösung und statt 22 l einer 0,1molaren Chromsäureanhydridlösung nur etwa 17,3 bzw. 19 l der jeweiligen Lösung auf 400 kg Tonerdeträger-tabletten aufgespritzt wurden. Der fertige Katalysator enthielt 0,026 Gewichtsprozent Palladium und 0,031 Gewichtsprozent Chrom. Der Katalysator wurde einer Lebensdauerprüfung unterzogen. Es wurde festgestellt, daß dieser Katalysator bei einem Dauerbetrieb von 2 Monaten keine bemerkbare Schwächung hinsichtlich der Aktivität und Selektivität zeigte.

Die Verfahrensbedingungen, bei denen diese 2monatige Dauerprüfung durchgeführt wurde, waren dieselben wie im Vergleichsversuch 1, jedoch wurden die folgenden Änderungen vorgenommen:

Die Durchlaufgeschwindigkeit des Gasstromes betrug 800 pro Stunde.

Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Propadien betrug etwa 1,6 bis 2,0.

Das einströmende Gas enthielt 0,5 % Propadien und 1,5 % Methylacetylen.

Nachdem der Katalysator innerhalb der ersten 2 Tage bei einer konstanten Temperatur von 71°C sein Aktivitätsmaximum erreicht hatte, wurde er 2 Monate (60 Tage) bei einer Verfahrenstemperatur von 54°C laufend mit dem zu hydrierenden Gasstrom beschickt, wobei ein Verlust an höher ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Größenordnung von weniger als 0,001 % auftrat, der sich während der

gesamten Versuchsdauer nicht änderte. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben. Nach Beendigung des Versuches war der Katalysator fast vollkommen frei von Kohlenstoffabscheidungen.

Tabelle IV

0,026 % Pd und 0,031 % Cr auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

10 Tage	Temperatur °C	$\text{H}_2 : \text{C}_3\text{H}_4$ (Mol- verhältnis)	$\text{C}_3\text{H}_4$ -Verlust	$\text{H}_2$ -Verlust
2	71	2,0	0,0033 %	0,4080 %
5	54	1,9	0,0018 %	0 %
15 11	54	1,9	0,0032 %	0 %
23	54	1,8	0,0009 %	0,0217 %
32	54	1,6	0,0005 %	0 %
51	54	1,7	0,0002 %	0 %
59	54	1,7	0,0002 %	0,0030 %

## Beispiel 3

Unter Anwendung der Arbeitsweise nach Beispiel 1 wurden durch Anwendung der entsprechenden Mengen Palladiumchlorid- und Chromsäureanhydridlösungen Katalysatoren hergestellt, die ungefähr 0,03 Gewichtsprozent Palladium und 0, 0,03 und 0,06 Gewichtsprozent Chrom enthielten.

Der günstige Einfluß des Chroms auf die selektive Hydrierfähigkeit des Palladiums wurde an Hand von drei verschiedenen Versuchsreihen nachgewiesen, bei denen diese Katalysatoren benutzt wurden. Bei Verwendung von 0,06 Gewichtsprozent Chrom konnte eine sehr starke Inaktivierung der Hydrierwirkung des Palladiums beobachtet werden. Die Palladiumkatalysatoren, die kein Chrom enthielten, zeigten einigermassen zufriedenstellende Resultate nur bei Temperaturen von 60°C. Bei höheren Temperaturen verringerte sich die Selektivität zunehmend, und bei Temperaturen von 79°C aufwärts zeigten sie nur eine sehr schlechte oder gar keine selektive Wirkung.

Die Tatsache, daß die Katalysatoren mit geeigneten Mengen Chrom eine hohe selektive Hydrierfähigkeit aufwiesen und gegen Temperaturschwankungen unempfindlich sind, ist der besondere Vorteil dieser Katalysatoren. Die Versuchsergebnisse über die Wirkung des Chroms auf das Palladium sind in Tabelle V angegeben. Diese Versuche wurden unter denselben Bedingungen wie im Beispiel 2 durchgeführt.

Tabelle V

Temperatur °C	$\text{H}_2 : \text{C}_3\text{H}_4$ (Molverhältnis)	$\text{C}_3\text{H}_4$ -Verlust	$\text{H}_2$ -Verlust
(A) — 0,027 % Pd auf $\text{Al}_2\text{O}_3$			
60	2,0	0,0002 %	0,0113 %
79	2,0	0,0007 %	0,0026 %
(B) — 0,027 % Pd und 0,030 % Cr auf $\text{Al}_2\text{O}_3$			
60	2,0	0,0002 %	0,0044 %
79	2,0	0,0039 %	0,0034 %
(C) — 0,028 % Pd und 0,062 % Cr auf $\text{Al}_2\text{O}_3$			
60	2,0	0,0010 %	0,0408 %
79	2,0	0,0497 %	0,0038 %

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Palladium-Schwermetall-Tonerdeträger-Katalysatoren zur Entfernung von Acetylenen und Diolefinen aus vorwiegend Monoolefine enthaltenden Gasgemischen durch selektive Hydrierung, wobei der gebrannte Träger mit Palladium- und gegebenenfalls Schwermetallsalzen imprägniert und calciniert wird und wobei das Porenvolumen des Trägers nicht mehr als  $0,4 \text{ g/cm}^3$  beträgt, der Durchmesser der Poren nicht größer als  $800 \text{ \AA}$  ist und das Palladium hauptsächlich auf der Oberflächenschicht des

Trägers abgelagert ist, dadurch gekennzeichnet, daß man den Träger mit solchen Mengen an Palladium- und Chromsalzen imprägniert, daß der (für die Metalle berechnete) Gehalt an Palladium 0,026 bis 0,09 Gewichtsprozent und an Chrom 0,01 bis 0,09 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Katalysators, beträgt und das Atomverhältnis zwischen Palladium und Chrom kleiner als 1 : 1 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Träger mit einer Palladiumchloridlösung und einer Chromsäureanhydridlösung imprägniert.